

JP10137530

Publication Title:

REMOVAL OF O<sub>2</sub>/CO FROM INERT GAS BY ADSORPTION TO POROUS METAL OXIDE

Abstract:

Abstract of JP10137530

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a chemically inert gas such as gaseous nitrogen or rare gas by passing a gas to be purified, having a specific temp., through an absorbent containing a porous metal oxide and recovering the gas substantially removed in impurities such as oxygen and/or carbon monoxide.

**SOLUTION:** Gaseous nitrogen can be transported to a reheater 2 from a gaseous top space of a storage vessel 1 through pipes 7a, 7b. The gaseous nitrogen is controlled to -40 deg.C by the reheater 2 before transported to a reactor 3 containing a hopcalite based adsorbent 10. Liquefied nitrogen contained in the storage vessel 1 is transferred to an atmospheric vaporizer 8 through pipe 7b. In the outlet of the reactor 3, gaseous nitrogen removed in at least one of impurities O<sub>2</sub> and Co is transported to a buffer tank 5 through a pipe 4 to store a purified gaseous nitrogen. Next, the purified gaseous nitrogen is transported to a site for use.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/04

B 0 1 D 53/04

J

53/02

53/02

Z

B 0 1 J 20/06

B 0 1 J 20/06

B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-194454

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月18日

(31) 優先権主張番号 9 6 0 9 1 7 7

(32) 優先日 1996年7月22日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 591036572

レール・リキード・ソシエテ・アノニム・  
プール・レテュード・エ・レクスプロワタ  
シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ  
ードフランス国、75321 パリ・セデクス 07、  
カイ・ドルセイ 75

(72) 発明者 ダニエル・ガリ

フランス国、78180 モンティニー・ル・  
ブルトヌー、ル・マネ、アレ・ドゥ・ベ  
ル・イール 10

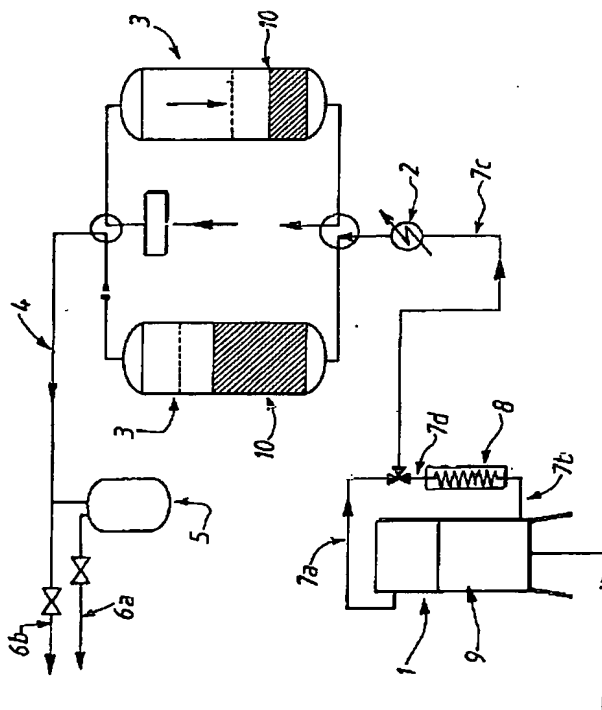
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

(54) 【発明の名称】 多孔質金属酸化物への吸着による不活性ガスからのO<sub>2</sub>/CO除去

## (57) 【要約】

【課題】 酸素および／または一酸化炭素不純物が実質的に除去された、非常に高純度な窒素または希ガスのような化学的に不活性なガスを得ることが可能なプロセスを提供する。

【解決手段】 O<sub>2</sub> および／またはCO不純物の少なくとも一方を含む化学的に不活性なガスから、前記不純物の少なくとも一方を除去するためのプロセスにおいて、  
a) 精製すべきガスを少なくとも1種の多孔質金属酸化物を含む吸着剤に通し、前記ガスは-40℃以上の温度を有し、  
b) O<sub>2</sub> およびCO不純物の少なくとも一方を実質的に除去したガスを回収するプロセスおよび装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $O_2$  および／またはCO不純物の少なくとも一方を含む化学的に不活性なガスから、前記不純物の少なくとも一方を除去するプロセスにおいて、

a) 精製すべきガスを少なくとも1種の多孔質金属酸化物を含む吸着剤に通し、前記ガスは $-40^{\circ}C$ 以上の温度を有し、

b)  $O_2$  およびCO不純物の少なくとも一方を実質的に除去したガスを回収することを特徴とするプロセス。

【請求項2】 流れを $-40^{\circ}C$ ないし $+50^{\circ}C$ の温度で精製することを特徴とする請求項1記載のプロセス。

【請求項3】 流れを周囲温度で精製することを特徴とする請求項1もしくは2記載のプロセス。

【請求項4】 精製すべき流れは、本質的にガス状の窒素からなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のプロセス。

【請求項5】 吸着剤は、遷移金属の酸化物または少なくとも2種の遷移金属の混合酸化物からなることを特徴とする請求項1記載のプロセス。

【請求項6】 吸着剤は、ホプカライトのような、銅およびマンガンの混合酸化物を含むことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載のプロセス。

【請求項7】 吸着剤は40から70重量%のマンガン酸化物を含み、25から50重量%の銅酸化物を含むことを特徴とする請求項6記載のプロセス。

【請求項8】 不純物の吸着の後で、吸着剤を再生することを特徴とする請求項7記載のプロセス。

【請求項9】 吸着剤を2つの別個の領域に分割し、これらの領域の一方を再生する間に、他方により不純物の吸着が可能であることを特徴とする請求項8記載のプロセス。

【請求項10】 精製すべき流れは1から30バールの絶対圧力、好ましくは3から10バールのオーダーの絶対圧力にあることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載のプロセス。

【請求項11】 請求項1ないし10のいずれか1項記載のプロセスを実施するための装置において、 $O_2$  およびCO不純物の少なくとも一方を吸着するための吸着剤を含む少なくとも1つの吸着領域の入口に接続した、精製すべき化学的に不活性なガスの供給源を含み、前記吸着剤は少なくとも1種の多孔質金属酸化物を含み、貯蔵容器中にまたは前記不純物の少なくとも一方を除去したガスを使用するためのステーション中に至る接続パイプを、吸着領域の出口に備えることを特徴とする装置

【請求項12】 精製すべき不活性ガスの供給源と吸着領域の入り口との間に、精製すべきガスを加熱する少なくとも1つの手段が配置されていることを特徴とする請求項11記載の装置。

【請求項13】 吸着領域は交互に動作する2つの反応器を含むことを特徴とする請求項11記載の装置。

【請求項14】 精製すべき不活性ガスの供給源は窒素製造ユニットであることを特徴とする請求項11もしくは12記載の装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学的に不活性なガスから、その酸素および一酸化炭素不純物の少なくとも一方を除去するためのプロセスおよび装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】窒素、および希ガス（すなわちヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、およびそれらの混合物）のような不活性ガスは、一般に多くの産業において、特にエレクトロニクス産業において使用されている。エレクトロニクス産業においては、前記不活性ガスが可能な限り純粋で、特に、その酸素（ $O_2$ ）および一酸化炭素（ $CO_2$ ）不純物が除去されていることが、特に強く要求されている。

【0003】さて、これらの不活性ガスは、通常低温（cryogenic）蒸留によって製造されるが、酸素（ $O_2$ ）および／または一酸化炭素（ $CO_2$ ）系の不純物が、一般に数100ppb（体積で10億部当りの部）を越える割合で含まれている。

【0004】従って、その $O_2$  およびCO不純物が実質的に除去された不活性ガスが要求されるときには、前記不純物を除去するためにこのガスを精製に供することが不可欠である。

【0005】不活性ガスを精製するためのいくつかのプロセスが、従来技術において知られている。

【0006】米国特許US-A-3,996,028では、酸素の吸着を可能にするタイプAの合成ゼオライトにこのアルゴンを通すことによってアルゴンを精製し、前記吸着は $-186^{\circ}C$ ないし $-133^{\circ}C$ の温度で実施されるプロセスが説明されている。

【0007】米国特許US-A-5,106,399では、一部として、モレキュラーシーブが使用され、高いパーセンテージのニッケルを担持するアルミナ／シリカ球からなる材料に、精製すべき流れの中に含まれる酸素、水素および／または一酸化炭素不純物を選択的に吸着する、アルゴン、特に液体アルゴンを精製するためのプロセスが説明されている。

【0008】しかしながら、これら様々の既知のプロセスは多くの不利益な点を示している。特に、窒素および希ガスのような不活性ガスから、それらの酸素および一酸化炭素不純物の少なくとも一方を、1ppb（体積で10億部当りの部）のオーダーのレベルにまで除去することが、これらのプロセスでは可能ではない。

【0009】従って、このようなしきい値に到達することが可能な、前記不活性ガスからそれらの酸素および／または一酸化炭素不純物を除去する新しいプロセスを開発することが必要である。

【0010】さらに、精製すべき不活性ガスのスループット（所定の時間間隔の間に精製できる前記不活性ガスの量）の点から、既知のプロセスは制約される。それゆえ、従来のプロセスによって達成される最大スループット限界値は、一般に数100Sm<sup>3</sup>/時の範囲に位置する。

【0011】従って、実質的に精製された不活性ガスのより高いスループットを得ることが可能な、新しいプロセスを開発することが必要である。

【0012】加えて、いくつかの既知の精製プロセスは、非常に低温（しばしば、-100℃を下回る）で使用されるという不利益な点も示しており、これらのプロセスでは、わずかな熱の侵入も防止するために、精製装置の完璧な熱遮蔽が要求され、そのため、製造コストの著しい増加を招いている。

【0013】従って、これらの製造コストを最小にするためには、-40℃以上の温度で使用することができ、かつ、効果的で、ありふれた、そして高価でない吸着剤を使用する、不活性ガスを精製するためのプロセスを設計することが望ましい。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酸素および／または一酸化炭素不純物が実質的に除去された、窒素または希ガスのような化学的に不活性なガスを得ることが可能であり、

一産業上の点から、および妥当なコストの点から、実施することが容易であり、

一非常に高純度な、つまり、せいぜい約1ppb±1の酸素および／または一酸化炭素（CO）を含む化学的に不活性なガスを得ることが可能であり、

一従来の方法により達成されるスループットを越える、精製ガスのスループットを得ることが可能であり、

一高価でなく容易に利用できる吸着剤を使用し、

一および、-40℃以上の温度で、好ましくは周囲温度で使用することができるプロセスを提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は、O<sub>2</sub>およびCO不純物の少なくとも一方を含む化学的に不活性なガスから、前記不純物の少なくとも一方を除去するプロセスにおいて、

a) 精製すべきガスを少なくとも1種の多孔質金属酸化物を含む吸着剤に通し、前記ガスは-40℃以上の温度を有し、

b) O<sub>2</sub> および／またはCO不純物の少なくとも一方を実質的に除去したガスを回収することを特徴とするプロセスからなる。

【0016】ガスは、-40℃ないし+50℃の温度で精製することが好ましい。

【0017】ガスは、周囲温度で、つまり約+5℃ない

し+50℃の温度で精製することが好ましい。

【0018】本発明に係るプロセスは、窒素を精製する上で特に適切である。

【0019】吸着剤は、遷移金属の酸化物または少なくとも2種の遷移金属の混合酸化物からなることが好ましい。

【0020】吸着剤は、ホプカライトのような、銅酸化物およびマンガン酸化物の混合酸化物を含むことが好ましい。

【0021】この場合、吸着剤は40から70重量%のマンガン酸化物を含み、25から50重量%の銅酸化物を含むことが好ましい。

【0022】吸着剤を、不純物の吸着の後で再生することが好ましい。

【0023】本発明の好ましい形態としては、吸着剤を2つの別個の領域に分割し、これらの領域の一方を再生する間に、他方により不純物の吸着が可能となっている。

【0024】一般に、精製すべき流れは1から30バールの絶対圧力、好ましくは3から10バールのオーダーの絶対圧力にある。

【0025】また、本発明は、本発明に係る方法を実施するための装置において、O<sub>2</sub> およびCO不純物の少なくとも一方を吸着するための吸着剤を含む少なくとも1つの吸着領域の入口に接続した、精製すべき化学的に不活性なガスの供給源を含み、前記吸着剤は少なくとも1種の多孔質金属酸化物を含み、貯蔵容器中にまたは前記不純物の少なくとも一方を除去したガスを使用するためのステーション中に至る接続パイプを、吸着領域の出口に備える装置に関する。

【0026】場合により、精製すべきガスを加熱する少なくとも1つの手段を、精製すべき不活性ガスの供給源と吸着領域の入り口との間に配置する。

【0027】精製すべき不活性ガスの供給源は、窒素製造ユニットであることが好ましい。

【0028】吸着領域は、交互に動作する2つの反応器を含むことが好ましい。つまり、反応器の一方を再生に供する間、他方を精製モードで動作させる。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明に係るプロセスを実施するための装置を、以下、図面を参照して詳細に説明する。

【0030】添付した一枚の図面に、本発明に係るプロセスを実施するための装置を示す。この装置は、O<sub>2</sub> および／またはCO不純物を除去すべき窒素の供給源9を含み、液体および／またはガス状の窒素を含む貯蔵容器1から構成されている。パイプ7a、7bにより、ガス状の窒素を、貯蔵容器1のガス状の上部空間から、再加熱器2へ運ぶことが可能となっている。この再加熱器により、ガス状の窒素をホプカライト系の吸着剤10を含む反応器3へ運ぶ前に、ガス状の窒素を所望の温度、例

えば、周囲温度にすることが可能となっている。

【0031】パイプ7bにより、貯蔵容器1に含まれる液体窒素を大気圧気化器8へ運ぶことが可能となっている；気化後に得られたガス状の窒素を、次にパイプ7dおよび7cを通して再加熱器2へ運ぶ。

【0032】反応器3の出口において、 $O_2$  およびCO不純物の少なくとも一方が除去されたガス状の窒素を、精製されたガス状の窒素を貯蔵するために、パイプ4を通してバッファータンク5へ運ぶ。そして、次に、パイプ6aを通して使用する場所（図示せず）へ運ぶ。

【0033】しかし、精製されたガス状の窒素を貯蔵するためのバッファータンクの存在は必要ではない；精製されたガス状の窒素は、パイプ4および6bを通して、直接使用する場所（図示せず）へ運ぶこともできる。

【0034】添付した図面に示すように、反応器は1つではなく、それぞれホプカライト系の吸着剤を含む2つの反応器3を使用することが好ましい。このようにして、反応器を交互に動作させることが可能となり、つまり、反応器の一方を精製モードで動作させる間、他方を再生することができる。

【0035】再生は、従来の方法によって、例えば後述の実施例2に従って行う。

【0036】

【実施例】本発明に係るプロセスの有効性を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0037】以下の実施例において、使用した吸着剤はホプカライトであり、ドラッガー（Dräger）社から販売された、約63%の $MnO_2$  および約37%のC

uOを含むものか、またはモレキュラープロダクツ（Molecular Products）社から販売された、約60重量%の $MnO_2$  および約40重量%のCuOを含むものである。

【0038】一酸化炭素（CO）不純物は、トレースアナリティカル（Trace Analytical）社から販売されたRGA3クロマトグラフを用いて測定した。酸素不純物は、大阪酸素工業（Osaka Sanso Kogyo Ltd.）会社から販売されたOSKアナライザーを用いて連続的に測定した。RGA3クロマトグラフの検出限界は、一酸化炭素について1ppb $\pm$ 1（体積で10億部当りの部）である。OSKアナライザーの検出限界は、酸素について1ppb $\pm$ 1である。

【0039】（実施例1）本発明に係るプロセスの有効性を説明するために、約4ppm（体積で100万部当りの部）の酸素（ $O_2$ ）および2ppmをわずかに下回る一酸化炭素（CO）を含むガス状の窒素流を、ホプカライト系の金属酸化物を含む吸着剤を用いて精製した。精製は室温で、つまり、約20℃の温度で行なった。

【0040】この目的のために使用した装置は、上述の装置に類似している。

【0041】2つの連続するテストを行った。これらは $H_2/N_2$ （5%）混合物を用いて、約250℃の温度における再生フェーズにより切り離してある。

【0042】得られた結果は、以下の表1に取り入れている。

【0043】

【表1】

テスト	温度	Pb	U (m/s)	入口において (ppm)		出口において (ppb)	
				CO	$O_2$	CO	$O_2$
1	20℃	7	0.15	1.6 ppm	4 ppm	$\approx$ 1 ppb	$\approx$ 1 ppb
2	20℃	7	0.15	1.8 ppm	4 ppm	50 ppb	$\approx$ 1 ppb

Pbは、バーで表した絶対圧力。

U (m/s) は、m. s<sup>-1</sup>で表した、反応器を通過するガスの線形速度。

【0044】前述の表1に見られるように、1回目の精製サイクルの後、精製された窒素には約1ppbのCOおよび $O_2$ が含まれている；これらの結果は、このように全く満足できるものであり、ガス状の窒素からその $O_2$ およびCO汚染物質を除去する上でのホプカライトの有効性を示している。

【0045】2回目の精製サイクルの結果、窒素からその酸素不純物を除去することに関しては、ホプカライト系の吸着材の有効性は一定であり、最大となっていることが認められる。対照的に、COについて得られた結果

はそれほど満足できるものではないが、それでもやはり窒素に含まれるCOの大部分を数10ppbのオーダーのレベルにまで除去することができている。

【0046】事実、テスト2の後に得られたCOについての結果（50ppb）は、再生フェーズ中の吸着剤の再生が不十分であったということにより説明される。

【0047】吸着剤の再生が不十分であったというこの仮説を確かめるために、実施例2で与えられる再生プロトコルに従って、2回目の一連のテストを行った。

【0048】（実施例2）実施例1で使用したホプカラ

イト系の吸着剤を、次の再生プロトコルを適用してもう一度再生した：

- 吸着剤を再加熱するための、加熱したガス状の窒素（例えば250℃の）によるストリッピング；
- 一次に、 $H_2/N_2$ （4％）混合物を用いた再活性ストリッピングを、0.5 Sm<sup>3</sup>/時のスループットのもとで、250℃の温度で2時間、そして、300℃で4時間、行う；
- 一次に、ガス状の窒素のもとでのストリッピングを、0.5 Sm<sup>3</sup>/時のスループットのもとで、300℃の温度で16時間、行う；
- 最後に、ガス状の窒素（周囲温度の）を用いて、吸着剤を周囲温度にまで再冷却する；必要な時間：4時間30分。

0分。

【0049】 $H_2/N_2$ （2から5％）還元混合物を用いた反応性ストリッピングにより、ホプカライトを再活性化することができる。しかしながら、ホプカライトのこの再活性化により、水も形成される。そのため、加熱した窒素（300℃）を用いたストリッピングにより除去することが、次に必要となる；このことにより、再活性化混合物から生じた残存水素の放出も可能になる。

【0050】（実施例3）再生の後（実施例2参照）、吸着剤（ホプカライト）をさらに精製テストに供した；結果を下記の表2に記録する。

【0051】

【表2】

テスト	温度	P b	U (m/s)	入口において		出口において		時間
				CO	O <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	
3	20℃	7	0.10	1.7 ppm から 2.5 ppm	4.6 ppm から 7.6 ppm	N.D.	N.D.	210時間

N. D. = 検出されず。

【0052】テスト3は、約90gのホプカライトを使用しながら、かつ表2に与えられた動作条件を観察しながら、行った。

【0053】精製すべき化学的に不活性化化合物の流れは、1.7から2.5 ppmの一酸化炭素および4.6から7.6 ppmの酸素を含む窒素である。

【0054】表2に記録した結果を読み取ることにより見られるように、210時間の精製の後、出口に置ける窒素流には、ppbのオーダーの検出限界を有する従来のアナライザーでは検出できない量のO<sub>2</sub> およびCOが含まれている。

【0055】このようにして、このテスト3により、一方では、不活性化化合物（この場合、窒素）流に含まれるO<sub>2</sub> およびCO不純物をppb以下のレベルになるまで捕らえることが、ホプカライトにより非常に有効にできることが確められ、他方では、テスト2（実施例1）の間に得られたCOに対する結果（50ppb）は、ホプカライトの再生が不十分であったためであるということが確められる。

【0056】COおよびO<sub>2</sub>の除去は吸着によるものであり、触媒によるものではないということを、マイハク

（Maihak）社から販売されたウノール（Unor）6Nという名のアナライザー（CO<sub>2</sub>に対する検出限界：約10ppb）のような赤外アナライザーを用いて確かめた。

【0057】CO<sub>2</sub>の含有量を、テストの時間中、ずっと分析した。COの酸化と同義の、従って酸性触媒と同義であるCO<sub>2</sub>含有量の増加が、アナライザーによって一度も検出されなかった。

【0058】このように、一酸化炭素および酸素は、明らかに吸着により除去されている。

（実施例4）この実施例は、従来のプロセスで用いられているゼオライト系の吸着剤と比較して、窒素流からそのO<sub>2</sub>不純物を除去する上でのホプカライト吸着剤の有効性を示すことを目標としている。

【0059】この目標のために、ホプカライトをゼオライト系の吸着剤（100g）と交換し、そして実施例3で説明したプロトコルを適用する（従って、動作条件は全く同じである）。

【0060】結果を下記の表3に記録する。

【0061】

【表3】

テスト	温度	P (b)	U (m/s)	入口において	出口において	時間
				O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
4	20℃	7	0.10	4.6 ppm	1 ppm	0.5時間
5	20℃	7	0.10	4.6 ppm	4.6 ppm	33時間

【0062】33時間の精製の後、出口における窒素流には、精製すべき窒素流に含まれる酸素と実質的に等しい量の酸素が、依然含まれていることが見られる。

【0063】このように、同じ圧力、スループットおよび温度条件のもとでは、窒素のような化学的に不活性な化合物のガス状の流れに含まれる酸素は、ゼオライトを用いては捕らえることはできず、一方、ホブカライトを用いることで、1 ppm以下にまで除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るプロセスを実施するための装置を

示す概略図。

【符号の説明】

- 1…貯蔵容器、
- 2…再加熱器、
- 3…反応器、
- 4、6a、6b、7a、7b、7c、7d…パイプ、
- 5…バッファータンク、
- 8…大気圧気化器、
- 9…供給源、
- 10…吸着剤。

【図1】

